

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.CI<sup>6</sup>

C25D 13/00

C09D 5/44



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97190947.4

[43]公开日 1998年11月4日

[11] 公开号 CN 1198192A

[22]申请日 97.7.23

[30]优先权

[32]96.7.23 [33]JP[31]213019/96

[32]96.11.22[33]JP[31]327832/96

[86]国际申请 PCT/JP97/02537 97.7.23

[87]国际公布 WO98/03701 B 98.1.29

[85]进入国家阶段日期 98.3.23

[71]申请人 日本油漆株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72]发明人 川上一郎 坂本裕之 堀 仁

齐藤孝夫 西尾正浩

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

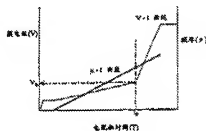
代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 阳离子电沉积涂覆方法和阳离子电沉积涂料组合物

[57]摘要

公开了一种阳离子电沉积方法和可获得高渗透力的涂料组合物。所述方法包括 (1) 将基材浸入阳离子电沉积涂料组合物中, (2) 在阳极和基材 (作为阴极) 上施加电压, 产生沉积, (3) 再向沉积物施加电压, 以增加单位体积沉积物的电阻。所述步骤 (3) 用于在基材的未涂覆区进行沉积, 在恒流条件下在电沉积过程中所述涂料组合物具有一时间点, 此时单位体积沉积物的电阻增大。



(BJ)第 1456 号

## 权 利 要 求 书

1. 一种阳离子电沉积涂覆方法, 包括如下步骤:

- (1) 将基材浸入阳离子电沉积涂料组合物中;
- (2) 在阳极和作为阴极的所述基材上施加电压, 从而导致涂层膜的沉积;
- (3) 再向沉积的涂层膜施加电压, 以增加单位体积所述涂层膜的电阻,

其中在所述步骤(3)中, 涂层膜沉积在基材上还未沉积有涂层膜的部位上, 在恒流条件下在电沉积过程中所述阳离子电沉积涂料组合物具有一时间点, 此时单位体积沉积涂层膜的电阻增大。

2. 如权利要求1所述的阳离子电沉积涂覆方法, 其特征在于发生单位体积涂层膜的电阻增大是由于步骤(3)中所述涂层膜含有的可水合的官能团不可逆地释放离子造成的。

3. 如权利要求2所述的阳离子电沉积涂覆方法, 其特征在于所述可水合的官能团是铵盐。

4. 如权利要求1、2或3所述的阳离子电沉积涂覆方法, 其特征在于所述阳离子电沉积涂料组合物含有带不饱和键的组分。

5. 如权利要求4所述的阳离子电沉积涂覆方法, 其特征在于所述不饱和键是乙炔基或腈基团。

6. 如权利要求1、2、3、4或5所述的阳离子电沉积涂覆方法, 其特征在于在恒流条件下, 所述阳离子电沉积涂料组合物能使单位体积沉积涂层膜的电阻增加至这样的水平, 即不小于所述电沉积过程中的电阻值的两倍。

7. 一种阳离子电沉积涂料组合物, 它包括, 以所述组合物中每100g树脂固体计, 10-300mmol 镱基团和 50-2,000mmol 乙炔基或腈基团。

8. 如权利要求7所述的阳离子电沉积涂料组合物, 它含有一种基础树脂, 按100g所述基础树脂固体计, 所述基础树脂含有 10-500mmol 镱基团和 50-2,000mmol 乙炔基或腈基团。

9. 如权利要求7或8所述的阳离子电沉积涂料组合物, 它含有与一个或多个有机基团键合的过渡金属作为催化剂。

10. 如权利要求7、8或9所述的阳离子电沉积涂料组合物, 它含有亲核试剂或电介体。

99-03-26

## 说明书

### 阳离子电沉积涂覆方法和阳离子电沉积涂料组合物

#### 技术领域

本发明涉及阳离子电沉积涂覆方法，并涉及具有优良泳透力的阳离子电沉积涂料组合物。

#### 背景技术

阳离子电沉积涂覆是一种能成功地涂覆具有复杂形状或构造的均匀基材及其精细结构的涂覆方法，使用这种涂覆方法能进行自动和连续的涂覆，因此，这种方法常用于汽车车身以及类似的具有复杂形状和构造并需要底涂层产生高的耐腐蚀性的大尺寸基材。从漆的消费量观点看，与其它涂覆方法相比，所述方法具有相当高的效率，因而是经济的，因此它作为一种工业涂覆方法，得到了广泛的应用。

阳离子电沉积涂覆是通过将基材浸入阳离子电沉积涂料组合物中，将所述基材作为阴极并向其施加电压而实施的，这种涂覆方法使用电化学反应产生漆膜沉积。通过施加电压，漆的乳胶微粒迁移至基材表面并沉积于其上，形成涂层膜。沉积的涂层膜具有绝缘性，因此在涂覆过程中，当所述基材表面上沉积膜的厚度增加时，涂层膜的电阻随膜厚度的增加而成比例地增大，结果，在相应的位置上漆的沉积减少，取而代之的是漆膜开始沉积在还未沉积有漆膜的位置上，按照这种方法，使用漆乳胶微粒进行的涂覆将逐处进行，直至完成所有的涂覆，在本说明书中，将漆膜这种依次逐处的形成称为泳透力。

一般将这种阳离子电沉积涂覆方法用于施涂主要起耐腐蚀作用的底涂层，因此，即使基材具有复杂的结构，在每一处漆膜的厚度也必须不小于某一特定的值，在阳离子电沉积涂覆中，如上所述由于在基材表面上依次形成绝缘的涂层膜，所以理论上泳透力是无穷大的，在基材的每一处肯定都能形成均匀的涂层膜。

但是，在现有的阳离子电沉积方法中泳透力不能总是令人满意：会形成不均匀的膜厚度，例如，当用所谓四片盒法（four-sheet box method）评价泳透力时，试验的现有阳离子电沉积涂料组合物均不具有令人满意的泳透力，即使对于据说具有良好泳透力的甲酸中和型涂料组合物，它的 G/A 值仅为 48%左



右，故未能给出令人满意的泳透力。

结果，残留未涂覆的部位，在窄的或特别的或者位于盆形结构中的部位难以形成具有要求厚度的沉积膜。如果需要对精细结构涂覆的涂层膜厚度不小于特定值，则需要长的涂覆时间，如果要在漆难以到达的部位（如小孔和焊接处）涂覆较厚的涂层膜，那么在与大量漆接触的部位（如片材外部）的膜厚度将不会要求地变厚，导致漆、电能和时间的浪费。

为了减少这种浪费，需要提高泳透力。泳透力下降可能的原因是漆中所含有的离子基团、水合官能团等滞留在形成的涂层膜中并作为电荷转移介质，从而降低了涂层膜的电阻。为了在阳离子电沉积涂覆中获得高的泳透力，需要消除这种因素。

但是，为了使用于阳离子电沉积涂覆的涂料组合物可电沉积，需要对所述涂料组合物进行配制使之是水基的并是中性的。结果，其中不可避免地含有不低于某特定量的离子。所以，难以防止残留在沉积的涂层膜中的离子基团的不利影响。因此，有待开发一种泳透力改进的阳离子电沉积涂覆方法。使用这种方法即使在使用其它方法难以涂覆的部位上也容易地在短时间内形成涂层膜，同时在容易涂覆的部位上不会不合要求地增加膜的厚度。

### 发明的概述

考虑到本领域的上述现状，本发明的主要目的是提供一种阳离子电沉积涂覆方法以及一种阳离子电沉积涂料组合物，使用所述方法或使用所述组合物可获得足够的泳透力。

本发明人经过深入的研究，将注意力转移到随电沉积的进行沉积在基材表面上单位体积涂层膜的电阻上，并发现在电沉积过程中通过增加所述单位体积的电阻就可显著地增加泳透力。本发明就是在这个发现的基础上完成的。

因此，本发明阳离子电沉积涂覆方法包括如下步骤：

- (1) 将基材浸入阳离子电沉积涂料组合物中；
- (2) 在阳极和作为阴极的所述基材上施加电压，从而导致涂层膜的沉积；
- (3) 再向沉积的涂层膜施加电压，以增加单位体积所述涂层膜的电阻。

其中在所述步骤(3)中，涂层膜沉积在基材上还未沉积有涂层膜的部位上，在恒流条件下在电沉积过程中所述阳离子电沉积涂料组合物具有一时间点，此时单位体积沉积涂层膜的电阻增大。

本发明还提供阳离子电沉积涂料组合物，以所述组合物中 100g 固体树脂



计，它含有 10-300 毫摩尔硫基团和 50-2000 毫摩尔乙炔基或膦基团。

### 附图简述

图 1 是四片盒型泳透力测量设备的结构示意图；

图 2 表示恒流条件下电沉积时间和膜电位之间关系（ $V-t$  曲线）以及电沉积时间和膜厚度之间关系（ $\mu-t$  曲线）的示意图。实曲线是  $V-t$  曲线，虚曲线是  $\mu-t$  曲线。

### 标号简述

- 1：用于评价的极板（字母侧是待评价的表面，括号侧是相反一侧）；
- 2：反电极；
- 3：直流电源；
- 4：直通孔；
- 5：电沉积容器；
- 6：磁性搅拌器；
- 7：电沉积漆。

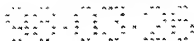
### 发明的详细描述

本发明阳离子电沉积涂覆方法包括上面所述的三个步骤。步骤(1)是将基材浸入含有阳离子电沉积涂料组合物的水基漆中的步骤。

所述基材可以是任何由导电材料制成的基材，因此，它包括，但不限于，各种合金板材，如经表面处理的钢板，未经处理的钢板和镀锌钢板等。它的形状不是关键的。因此，它可以具有简单的结构，如平板。但是，如果将本发明阳离子电沉积涂覆方法应用于具有复杂形状的基材（如汽车车身和电器用具）上，可最大限度地发挥它的作用。

在恒流条件下在电沉积过程中本发明阳离子电沉积涂料组合物具有一时间点，此时单位体积沉积层膜的电阻增大。

因此，通过在恒流条件下进行电沉积（恒流法），在施加电压开始沉积涂层膜后，当单位体积沉积层膜的电阻起初保持恒定，随后发生变化时，所述阳离子电沉积涂料组合物具有一时间点。所以所述组合物具有在该时间点使单位体积沉积层膜的电阻增大的性能。当用恒流条件下膜电位和电沉积时间之间的相互关系进行说明时，这种电沉积特性表现出如图 2 所示的  $V-t$  曲线。所



述  $V-t$  曲线在  $t_0$  时刻发生转折, 并在接近  $t_0$  时刻的时间内向右直线上升。

在电沉积过程中, 当单位体积涂层膜的电阻恒定时, 涂层膜的膜电位随膜的厚度而成比例地增加。在恒流法电沉积中, 如图 2 的  $\mu-t$  曲线所示, 所述膜的厚度随时间而成比例地增加。因此, 在电沉积过程中, 所述膜电位随时间而成比例地增加。所以, 当恒流条件下膜电位和电沉积时间之间具有这种  $V-t$  曲线的相互关系时, 单位体积沉积涂层膜的电阻在  $t_0$  时刻附近发生变化; 与  $t_0$  时刻以前的电阻值相比,  $t_0$  时刻以后单位体积沉积涂层膜的电阻值变大。

当用所述恒流法进行电沉积时, 用于本发明方法中的上述阳离子电沉积涂料组合物能满足这种先决条件, 在  $t_0$  时刻前后的时间内上述  $V-t$  曲线显示出几乎恒定的转折。所述时刻  $t_0$  就是所述单位体积涂层膜的电阻增大时的时间点。在本说明书中, 将单位体积所述沉积涂层膜的电阻增大的时刻称为“转变点”。

可使用下式计算出单位体积涂层膜的电阻值:

$$R_1 = (V_1/I) \times S \times (1/\mu_1)$$

其中,  $R_1$  为在  $t_1$ (秒)时刻单位体积的电阻( $\Omega \cdot \text{cm}$ ),  $V_1$  是在  $t_1$ (秒)时刻的膜电位(V),  $I$  是电流(A),  $S$  是基材的面积( $\text{cm}^2$ ),  $\mu_1$  是在  $t_1$ (秒)时刻的膜厚(cm)。但是忽略溶液的电阻。

在测量单位体积涂层膜的电阻时, 选择单位面积基材的电流值, 使之处于适合于测量所述转变点的适当范围内。较好的电流值是  $0.5\text{--}30\text{mA}/\text{cm}^2$ , 低于  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ , 出现转变点需要长的时间并且转变点不明显。当电流超出  $30\text{mA}/\text{cm}^2$  时, 会瞬间出现转变点, 这将不适合于观察。最好的电流范围是  $2\text{--}10\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

转变点  $t_0$  一般是不确定的, 随各种因素(如施加的电流、阳离子电沉积涂料组合物浴的温度、基材的种类和其它物理因素; 以及在阳离子电沉积涂料组合物中施加电压能释放离子的官能团浓度、是否加入电解反应促进剂和其它化学因素)而变化。更具体地说, 当施加的电流增加时,  $t_0$  值会变小。当阳离子电沉积涂料组合物浴的温度下降时,  $t_0$  值会变小。当基材的电阻增加时,  $t_0$  值会变小。当降低施加电压能释放离子的官能团浓度时(将在后面详细描述),  $t_0$  值会变小。当加入电解反应促进剂时,  $t_0$  值也会变小。

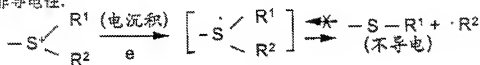
例如, 在实施本发明时使用冷轧钢板作为基材并使用电流恒定在  $0.5\text{--}30\text{mA}/\text{cm}^2$  的恒流法时, 出现所述转变点的时间约为  $20\text{--}100$  秒。

00-05-26

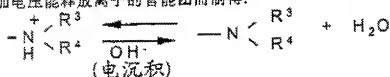
对于在本发明实践中使用的阳离子电沉积涂料组合物, 最好单位体积涂层的电阻具有的特性为, 当将恰好在所述转变点以前的电阻与在所述转变点以后并恰好在发生膜破裂 (film rupture) 前的电阻相比较时, 恰好在膜破裂前的电阻值不小于恰好在转变点前的电阻值的两倍。当前一电阻值小于后一电阻值的两倍时, 泳透力将不够。较好的电阻值之比是不小于 5。一般来说, 可将恰好在所述膜破裂前的时刻定义为膜电位升至某一数值 (如 400V) 的时刻。

所述阳离子电沉积涂料组合物最好含有带官能团的组分, 在涂层膜沉积在基材表面上以后向所述沉积涂层膜进一步施加电压, 所述官能团能释放离子。

施加电压能释放离子的官能团不是关键的, 但最好是能水合的官能团, 特别是硫酸盐。在电沉积涂覆过程中当施加不低于某一数值的电压或电流时, 由于如下所示的电解还原反应的结果, 官能团会失去离子基团, 从而可不可逆地变成非导电性。



与通用的阳离子电沉积涂料组合物中引入的用于使所述涂料组合物具有水合性的氨基的可逆离子释放 (参见下式) 相比, 这种离子释放具有显著的特点。根据本发明, 具有上述电沉积特性的阳离子电沉积涂料组合物可使用硫酸盐作为施加电压能释放离子的官能团而制得。



按所述阳离子电沉积涂料组合物中每 100g 树脂固体计, 施加电压能释放离子的官能团的量较好为 10-300mmol。当含量低于 10mmol/100g 时, 不能产生要求的泳透力, 并且电沉积涂层的稳定性变差。当含量超过 300mmol/100g 时, 沉积在基材表面上的涂层膜变差。最合适的范围是 20-100mmol/100g。

在不影响上述电沉积特性的前提下, 所述阳离子电沉积涂料组合物还可含有其它阳离子官能团。这种官能团的例子有, 例如酸中和的氨基。在这种情况下, 所述酸中和的氨基和施加电压能释放离子的官能团之间的摩尔比最好为 0:100-50:50。

除了施加电压能释放离子的官能团以外, 当所述阳离子电沉积涂料组合物还含有带不饱和键的组分时, 泳透力可得到进一步改进, 尽管其原因还不清楚。因此所述阳离子电沉积涂料组合物最好还含有带不饱和键的组分。

在阴离子电沉积涂料组合物中这种不饱和键还可作为可固化的官能团。在本文中,术语“不饱和键”是指碳-碳或碳-杂原子的双键或叁键。所述不饱和键可以是端接在分子上的侧基或者作为链的一部分。但是从可用性的观点看,所述不饱和键最好端接在分子上。这种末端不饱和键最好是乙炔基或膦基团。

按阳离子电沉积涂料组合物中每 100g 树脂固体计,所述不饱和键的含量最好是 50-2,000mmol。当含量小于 50 mmol/100g 时,不饱和键对泳透力的影响不够并且固化不完全。当含量超过 2,000 mmol/100g 时,涂料组合物的水合稳定性将会受到不利影响。

可使用下面将详细描述的本发明阳离子电沉积涂料组合物实施本发明阳离子电沉积涂覆方法。

本发明阳离子电沉积涂料组合物含有一种基础树脂 (base resin)。所述基础树脂不限于任何特定的种类,但是最好是每个分子中至少具有两个缩水甘油基的聚环氧化合物,以便在树脂主链中能容易地引入所述施加电压能释放离子的官能团或者所述不饱和键。所述聚环氧化合物包括,但不限于,表二环氧(epibisepoxy)树脂;使用二元醇、二元羧酸或二元胺等对所述树脂进行扩链的产物;环氧化的聚二烯;酚醛清漆型聚环氧树脂;甲酚型聚环氧树脂;聚丙烯酸缩水甘油酯;衍生自脂族多元醇或聚酯型多元醇的聚缩水甘油醚;以及聚多元羧酸多元缩水甘油酯等。

所述基础树脂的数均分子量较好为 250-20,000，最好为 500-5,000。

将施加电压能释放离子的官能团引入所述基础树脂的方法并不限于任何特定的方法。当所述官能团是巯基团时，可例如通过使硫化物和酸的混合物与滞留在所述基础树脂中的缩水甘油基反应而引入巯基团。

所述硫化物包括,但不限于,脂族硫化物、脂族-芳族混合的硫化物、芳烷基硫化物和环硫化物等。更具体地说,它包括二乙硫醚、二丙硫醚、二丁硫醚、二己硫醚、二苯硫醚、乙基苯基硫醚、四氢噻吩、五亚甲基硫醚 (pentamethylenesulfide)、硫二乙醇 (thiodiethanol)、硫二丙醇 (thiodipropanol)、硫二丁醇、1-(2-羟基乙硫基)-2-丙醇、1-(2-羟基乙硫基)-2-丁醇和 1-(2-羟基乙硫基)-3-丁氧基-1-丙醇等。

所述酸不限于任何特定的种类，只要它能作为施加电压能释放离子的官能团的抗衡阴离子即可。因此它包括甲酸、乙酸、乳酸、丙酸、硼酸、丁酸、二羟甲基丙酸、盐酸、硫酸、磷酸、N-乙酰基甘氨酸、N-乙酰基-β-氨基丙酸等。

按 100g 基础树脂固体计,施加电压能释放离子的官能团的含量宜为 10-500



NO. 26

mmol, 当含量低于 10 mmol/100g 时, 由于缺乏可水合的官能团而导致电流沉积的稳定性差。当含量超过 500 mmol/100g 时, 可水合的官能团过量, 不利于基材表面上的沉积。最好的含量范围是 20-200 mmol/100g。

当使用氨基团作为施加电压能释放离子的官能团时, 由于单位官能团的氨基团的水合性较高, 因此其用量约为通用的酸中和胺的用量的一半即可显示出足够的水合性; 制得的阳离子电流沉积涂料组合物具有良好的电流沉积稳定性。

当所述基础树脂含有如上面提到的不饱和键时, 引入所述不饱和键的方法不限于任何特定的方法。因此, 可列举的方法包括通过加成反应将含叁键的化合物(如炔丙醇)、含腈基团的化合物(如 3-羟基丙腈)等连接至所述基础树脂主链上的缩水甘油基上。

还可以使由缩水甘油基开环形成的仲醇的羟基与表氯醇或丙三醇-1,3-二醇反应, 从而对所述羟基进行 3-氯-2-羟丙基化, 随后除去氯化氢, 再次获得缩水甘油基。

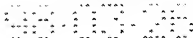
除了上面描述的以外, 还可以通过将分子中含所述不饱和键的单体(如将炔丙醇加至甲基丙烯酸缩水甘油酯中制得的单体或丙烯腈中)与至少一种其它单体共聚, 制得含上述不饱和键的基础树脂。

所述其它单体可以是能够用于上述共聚的任何单体。因此, 它包括, 但不限于, 丙烯酸或甲基丙烯酸甲酯、乙酯、丙酯、正丁酯、异丁酯、叔丁酯、2-乙基己酯、十二烷酯、苯酯、苄酯、2-羟基乙酯、2-羟基丙酯、4-羟基丁酯等; Placel FM 系列单体(甲基丙烯酸 2-羟基乙酯-己内酯的加合物, Daicel Chemical Industries 制); 丙烯腈及其衍生物, 如 N-羟甲基丙烯酰胺; 苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯等。

由于基础树脂本身具有固化能力, 因此在本发明实践中无需使用固化剂。但是如有必要所述组合物可含有固化剂, 较好的固化剂是那些含有多个乙炔基或腈基团的固化剂, 也可使用嵌段异氰酸酯型固化剂。

对于所述含有多个乙炔基或腈基团的固化剂, 其例子包括可以由含叁键的化合物(如炔丙醇)、含腈基团的化合物等与酚醛清漆酚型聚环氧化合物、季戊四醇四缩水甘油醚等通过加成反应制得的产物。

上述碳-碳叁键聚合体系固化剂和腈-腈聚合体系固化剂可以是以可自乳化的乳液状的, 它是通过向滞留的缩水甘油基中引入上述施加电压能释放离子的官能团而制得的。引入施加电压能释放离子的官能团的方法不限于任何特定的方法, 但是所述方法可包括前面在描述基础树脂时提到的各种方法, 还可使用由



在所有缩水甘油基中引入叁键形成的产物（作为芯(core））和同时具有叁键及施加电压能释放离子的官能团的化合物（作为壳(shell））制得的乳液。

在固化剂中，最好调节不饱和键的含量和施加电压能释放离子的官能团的含量，使得它们能分别处于前面在描述阳离子电沉积涂料组合物时所说明的范围内。

尽管无需使用上述固化剂，但是在使用固化剂的情况下，按阳离子电沉积涂料组合物中树脂固体的重量计，其加入量宜不大于 80 %。

在阳离子电沉积涂料组合物中最好含有与有机基团键合的过渡金属作为催化剂，促进不饱和键之间的固化反应。

所述催化剂不限于任何特别的种类，但是包括那些含有与配位体（如环戊二烯或乙酞丙酮）或者羧酸（如乙酸）键合的过渡金属（如镍、钴、铜、镉、钼或铈）的化合物。

为了控制膜的厚度并改善泳透力，还可向上述阳离子电沉积涂料组合物中加入亲核试剂和/或电介体（electromediator）。这些组分能促进施加电压能释放离子的官能团的电解反应。

在施加电压能释放离子的官能团进行电解还原的情况下，所述亲核试剂能促进杂原子（这种杂原子构成施加电压能释放离子的官能团）和树脂主链中的碳原子之间的键断裂。由于树脂主链中的碳原子偏向电正性一端，亲核进攻于所述碳原子能使所述键断裂。因此所述亲核试剂不限于任何特别的种类，只要它具有亲核性的孤对电子即可。作为具体的例子，可列举胺类如脂肪胺、脂环胺和芳香胺等。

可将所述亲核试剂直接加入阳离子电沉积涂料组合物中。在通用的中和胺型阳离子电沉积涂料组合物中，当加入游离胺时，游离胺会使基础树脂（base resin）失去中和酸，使得电沉积浴很不稳定。相反，在本发明实践中使用的阳离子电沉积涂料组合物的情况下，不会发生这种电沉积浴稳定性受损的情况。

按阳离子电沉积涂料组合物中 100g 树脂固体计，所述亲核试剂的加入量宜为 0.3-25 meq。当加入量小于 0.3 meq/100g 时，在恒流时施加电压导致的单位体积涂层膜的电阻增加速度将会变慢，从而难以获得满意的泳透力效果。当加入量大于 25 meq/100g 时，产生的效果与加入量不成比例，从而使这种加入量不经济。最好的加入量范围是 1-15 meq/100g。

作为所述的电介体，金属介体(mediator)，例如，含锡、钴、锌、铋、钨、铬、锰、镉等的化合物是最好的。其中，较好是锡化合物。更具体地说，乙酸

0000-0000

锡是最好的。

在阳离子电沉积涂料组合物中电介体的加入量宜为 50-5,000 ppm，当加入量低于 50 ppm 时，不能使电介体的作用发挥至令人满意的程度，当加入量超过 5,000 ppm 时，涂层膜的沉积效率会显著下降，未能形成足够的膜厚度，电介体最好的加入范围是 100-1,000 ppm。

与施加电压能释放离子的官能团相比，所述电介体是具有较高还原电位的物质，适合于作为所述官能团的电解反应促进剂。施加电压后，所述电介体先被还原，随后还原了的电介体再还原施加电压能释放离子的官能团，从而使所述官能团的离子释放反应更容易发生。

上述阳离子电沉积涂料组合物可含有颜料和颜料分散树脂。

所述颜料不限于任何特定的种类，但是包括着色型颜料，如二氧化钛、炭黑和氧化铁红；耐腐蚀型颜料，如碱式硅酸铅和磷酸铝；填料型颜料，如高岭土、粘土和滑石粉；以及常用于阳离子电沉积涂料组合物中的其它颜料。

在上述阳离子电沉积涂料组合物中，按阳离子电沉积涂料组合物的固体重量计，所述颜料的加入量宜为 0-50 %。

所述颜料分散树脂不限于任何特定的种类，但包括常用的颜料分散树脂，也可使用含有上述施加电压能释放离子的官能团或上述不饱和键的树脂，可例如使用下列方法制备含有施加电压能释放离子的官能团的颜料分散树脂。

使由双酚型环氧树脂与半嵌段 ( half-blocked ) 的异氰酸酯反应制得的疏水性环氧树脂与硫化化合物反应，制得要求的树脂，还可以使硫化物与由双酚型环氧树脂与半嵌段的异氰酸酯在一元酸和含羟基的二元酸的存在下反应制得的改性环氧树脂反应，形成要求的树脂。

另外，在阳离子电沉积涂料组合物中还可加入常用的添加剂，如表面活性剂、抗氧化剂、紫外光吸收剂等。

本发明阳离子电沉积涂料组合物是通过根据需要将上述组分或添加剂加入基础树脂中，将混合物分散在水中，并将电沉积浴中的非挥发性物质的含量调节至 15-25%而制得的，随后将其用于本发明阳离子电沉积涂覆方法中，在这种情况下，需要将阳离子电沉积涂料组合物中每 100g 树脂固体的硫和/或乙炔基团的含量调节至上面所述的范围内。

尽管上述阳离子电沉积涂料组合物在恒流条件下进行电沉积的特征是明显的，但是当然上述组合物也能用于非恒流的其它条件下的电沉积。

在本发明方法中，步骤(2)是在作为阴极的基材和阳极之间施加电压，从

98-03-28

而使涂层膜沉积的步骤。所施加的电压值不是关键的，但是一般该电压为 50-500V，低于 50V，电沉积将不够。高于 500V，电能的消耗将变得很不经济。在本发明实践中通过施加在上述范围内的电压值，可容易地控制涂层膜的厚度，在所有进行涂覆的基材上均能形成均匀的涂层膜，在电沉积过程中膜的厚度不会快速增长。

在施加上述电压值的情况下，阳离子电沉积组合物电沉积浴温度最好为 10-45℃。

在本发明方法中，步骤(3)是向如上所述沉积的涂层膜进一步施加电压，从而增加单位体积所述涂层膜的电阻的步骤。可紧接在步骤(2)后面以连续的方式实施步骤(3)，或者在步骤(2)形成涂层膜以后，可停止施加电压一次，随后再施加电压来实施步骤(3)。

在所述步骤(3)中，向步骤(2)中形成的涂层膜上再施加电压。所述再次施加的电压可以与步骤(2)中施加的电压相同或不同，在从步骤(2)至步骤(3)施加电压是连续的情况下，宜使用相同的电压。在本发明方法中，由于形成涂层膜的阳离子电沉积涂料组合物的电沉积特性，因此在步骤(3)中进一步施加电压的结果增加了单位体积涂层膜的电阻。因此可以显著地增加在电沉积过程中已经形成的涂层膜的绝缘性能，还可以使涂层膜在不过分增加膜厚的情况下获得足够的绝缘性能。在基材的某处当观察到单位体积涂层膜的电阻增大时，该处的电沉积就基本完成了。紧接着在所述基材的未涂覆处又开始涂层膜沉积。上述过程周而复始，结果最终在基材的所有部位上形成涂层膜。本发明方法以这种方式显著地增加单位体积涂层膜的电阻并通过步骤(3)显著地改进基材的泳透力。

在本发明方法中，上面步骤(2)和(3)所需的总时间一般为 2-4 分钟，尽管所述时间随电沉积条件的不同而不同。

电沉积完成后，将经过水洗或未水洗的以上方法获得的涂层膜在 100-200℃，较好在 140-180℃烘烤 10-30 分钟进行固化，以完成涂覆。

在本发明阳离子电沉积涂覆方法中，获得的涂层膜的厚度较好为 10-25μm，当厚度低于 10μm 时，耐腐蚀性不够。厚度超过 25μm 会导致漆损失。即使在上述厚度范围内的涂层膜厚度较薄，本发明阳离子电沉积涂覆方法也能在整个涂覆表面上形成厚度基本均匀的涂层膜。

包括上述步骤(1)、(2)和(3)的本发明阳离子电沉积涂覆方法能在进行涂覆的基材表面上连续地形成涂层膜，高泳透力下得到基本均匀的涂层膜。因此，



不仅与大量漆接触的部件可在短时间内形成涂层，而且精细结构（如小孔和焊接部分）也能形成具有足够膜厚度的涂层膜。

在本发明阳离子电沉积涂覆方法的步骤(2)中，基材的电阻保持在低的水平，从而在基材上产生的氢气难以发生火花放电，难以形成锌气的针孔。

### 实施本发明的最佳方式

下列实施例更详细地说明本发明，但是不对发明的范围形成任何限制。

#### 制造例 1

##### 制造含铈和炔丙基的环氧型阳离子树脂

向一个装有搅拌器、温度计、氮气入口管和回流冷凝器的烧瓶中加入 900.0g 环氧当量为 450 双酚基环氧树脂（Epikote 1001，Yuka Shell Epoxy 制）、448.0g 炔丙醇和 3.0g 二甲基苄胺。随后将温度升至 120℃，使反应进行至用盐酸-二噁烷环氧当量测定法测不出环氧基团为止。接着，用真空泵完全蒸馏除去未反应的炔丙醇。然后加入 1480.0g 表氯醇和 8.0g 氯化四甲胺，将温度升至 50℃，在 2 小时内滴加 172.0g 50% 氢氧化钠水溶液。在减压下使反应再进行 5 小时，同时连续地除去副产物水（以和表氯醇的共沸混合物的形式）。在减压下蒸去过量的表氯醇，向残留的反应混合物中加入甲苯，使用水和甲苯通过相分离完全除去反应形成的氯化钠。随后在减压下蒸去甲苯，得到环氧当量为 570（理论值：562）的含炔丙基的树脂。产率为 88.0%。

向一个装有搅拌器、温度计、氮气入口管和回流冷凝器的烧瓶中加入 1140g 上述树脂、272.0g 1-(2-羟基乙氧基)-2-丙醇、360.0g 50% 乳酸水溶液和 108.0g 去离子水。将温度升至 75℃ 并使反应进行 6 小时。当确认酸值为 5 或更低时，加入 137.2g 去离子水，形成要求的树脂溶液。固体物质的含量为 70.2 重量%，铈的量为 71mmol/100g。

#### 制造例 2

##### 制造含铈和炔丙基的环氧型阳离子树脂

向一个装有搅拌器、温度计、氮气入口和回流冷凝器的烧瓶中加入 1633.5g 环氧当量为 200.4 的甲酚酚醛清漆基环氧树脂（Epo Tohto YDCN-701，Tohto Kasei 制）、510.5g 炔丙醇和 5.0g 二甲基苄胺。使温度升至 125℃ 并使反应进行 3 小时。生成环氧当量为 1580 的含炔丙基的环氧树脂。

向一个装有搅拌器、温度计、氮气入口和回流冷凝器的烧瓶中加入 1089.5g



上述树脂、99.0g 1-(2-羟基乙硫基)-2,3-丙二醇、39.0g 冰醋酸和93.5g 去离子水。将温度升至 75 °C 并使反应进行 6 小时。在确认酸值为 5 或更低时，加入 289.0g 去离子水。形成要求的树脂溶液。固体物质的含量为 70.0 重量%，硫的量为 30mmol/100g。

### 制造例 3

#### 制造含硫和腈的聚丁二烯型阳离子树脂

向一个装有搅拌器、温度计、氮气入口和回流冷凝器的烧瓶中加入 1000.0g 环氧当量为 200 的环氧化聚丁二烯 (Nisseki Polybutadiene E-1000-8, Nippon Petrochemicals 制)、204.0g 氰基乙酸。将温度升至 135 °C 并使反应进行 3 小时。在确认酸值为 0 后，将混合物冷却至 75 °C，加入 219.6g 硫乙二醇、82.8g 甲酸和 259.2g 去离子水，并使反应进行 8 小时。在确认酸值为 5 或更低时，加入 268.1g 去离子水。形成要求的树脂溶液。固体物质的含量为 69.7 重量%，硫的量为 57mmol/100g。

### 制造例 4

#### 制造含硫和腈的丙烯酸型阳离子树脂

向一个装有搅拌器、温度计、氮气入口和回流冷凝器的烧瓶中加入 400g 异丙醇并将其温热至 80 °C，随后在 3 小时内滴加预先制得的由 95.0g 丙烯腈、160.0g 丙烯酸乙酯、327.2g 甲基丙烯酸甲酯、175.0g 丙烯酸正丁酯、213.0g 甲基丙烯酸缩水甘油酯和 25.0g 偶氮二异丁腈聚合引发剂形成的混合物。滴加完成后，将混合物在 80 °C 保持 30 分钟，接着在 30 分钟内滴加 5.0g 偶氮二异丁腈在 142.0g 异丙醇中的溶液。随后使温度保持在 80 °C 将该体系陈化 1.5 小时。向如此获得的树脂中加入 204.0g 1-(2-羟基乙硫基)-2-丙醇、270.0g 50% 乳酸水溶液和 81.0g 去离子水，使反应在 75 °C 进行 6 小时。在确认酸值为 5 或更小后，获得要求的树脂溶液。固体物的含量为 57.4 重量%，硫的量为 62mmol/100g。

### 制造例 5

#### 制备含腈脂族固化剂

向一个装有搅拌器、氮气入口和回流冷凝器的烧瓶中加入 655.0g 环氧当量为 213 的季戊四醇四缩水甘油醚 (Denacol EX411N, Nagase Chemicals 制)。

98.03.26

510.0g 氨基乙酸和 1.0g 二甲基苄胺, 将温度升至 130℃, 使反应进行至用盐酸二噁烷环氧当量测定法确认无环氧基团为止, 生成要求的树脂溶液。固体含量为 95.9 重量%。

### 制造例 6

#### 制备含炔丙基的芳族固化剂

向一个装有搅拌器、温度计、氮气入口和回流冷凝器的烧瓶中加入 1633.3g 环氧当量为 200.4 的甲酚酚醛清漆基环氧树脂 (Epo Tohto YDCN-701, Tohto Kasei 制)、698.4g 炔丙醇和 5.0g 二甲基苄胺, 使温度升至 130℃ 并使反应进行至用盐酸二噁烷环氧当量测定法确认无环氧基团为止。接着将反应混合物冷却至 120℃, 加入 471.6g 乙二醇单丁醚, 形成要求的树脂。固体物质的含量为 75.0 重量%。

### 实施例 1

用高速旋转混合器将 742.8g 制造例 1 制得的含硫和炔丙基的环氧型阳离子树脂、280g 制造例 5 制得的含膈脂族固化剂、120.1g 去离子水和 4.0g 乙酰丙酮钨混合 1 小时, 随后加入 2857.1g 去离子水将固体含量调节至 20 重量%。将如此获得的水溶液用作电沉积漆。

### 实施例 2

用高速旋转混合器将 1142.9g 制造例 2 制得的含硫和炔丙基的环氧型阳离子树脂和 8.0g 乙酰丙酮钨搅拌混合 1 小时, 随后加入 2857.1g 去离子水将固体含量调节至 20 重量%。边搅拌边向获得的水溶液中加入 45.0g 10%N-甲基乙醇胺, 形成电沉积漆。

### 实施例 3

用高速旋转混合器将 742.8g 制造例 3 制得的含硫和膈的聚丁二烯型阳离子树脂、373.3g 制造例 6 制得的含炔丙基芳族固化剂、26.8g 去离子水和 4.0g 乙酰丙酮钨搅拌混合 1 小时, 随后加入 2857.1g 去离子水将固体含量调节至 20 重量%。接着边搅拌边向形成的水溶液中再加入 22.6g 10%醋酸锡水溶液, 形成电沉积漆。

98.03.26

#### 实施例 4

用高速旋转混合器将 905.9g 制造例 4 制得的含脛和脞的丙烯酸型阳离子树脂、373.3g 制造例 6 制得的含炔丙基芳族固化剂和 8.0g 乙酰丙酮镍搅拌混合 1 小时，随后加入 2720.8g 去离子水将固体含量调节至 20 重量%，接着边搅拌边向形成的水溶液中再加入 53.4g 10% 二甲基乙醇胺水溶液，形成电沉积漆。

#### 测量涂层膜的电阻

将未经处理的冷轧钢板用作进行评价的片材。将该钢板浸入实施例 1-4 中制得的电沉积漆中的一种漆中，使流经相反的两个极板之间的电流为  $5.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 。对于各种漆，恰好在相应的评价片材前的电阻值表明膜电位有一个转变点，从各个膜电位和膜厚度数据计算出膜电位达到 400V 时刻的电阻值，并计算电阻的增加程度，获得的结果列于表 1。

#### 测量泳透力

使用如图 1 所示的测量设备测量四片盒泳透力。将 4 升由实施例 1-4 制得的电沉积漆中的一种漆加入塑料制成的电沉积涂覆容器（ $100 \times 250 \times 200\text{mm}$ ）中并用磁性搅拌器搅拌之。将 4 片磷酸锌处理过的钢板（JIS G 3141 SPCC-SD，经 Surfdyne SD-5000 处理）作为评价片材并以 20mm 的间距排列之，其中三片朝反电极的方向各自具有一个直径为 8mm 的孔并使得漆只能从这些孔中透过，形成盒状结构，随后将其置于上述电沉积涂覆容器中，距反电极 150mm，对盒结构评价片材的侧面进行电绝缘处理，以便在所述侧面上不会形成涂层膜，对评价片材（阴极）和反电极施加电压以进行涂覆，从开始施加电压起 5 秒钟内将电压升至 300V，随后将电压在 300V 保持 175 秒钟，同时将电沉积浴的温度控制在  $28^\circ\text{C}$ 。用水洗涤如此涂覆的评价片材并将其在  $180^\circ\text{C}$  烘烤 20 分钟，空气冷却后，测量最接近反电极的表面 A 的膜厚和高反电极最远的表面 G 的膜厚，计算出以 G 表面膜厚/A 表面膜厚之比（G/A 值）表示的泳透力，结果列于表 1。



09.03.06

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
基材树脂 制造例	1	2	3	4
主链	表二环氧 炔丙醇	酚醛清漆环氧 炔丙醇	环氧化的聚丁二烯 氨基乙酸	丙烯酸环氧 丙烯腈
不饱和键来源	1-(2-羟基乙硫基)-2-丙醇	1-(2-羟基乙硫基)-2,3-丙二醇	硫二乙醇	1-(2-羟基乙硫基)-2-丙醇
可水合的官能团来源	乳酸	乙酸	甲酸	乳酸
酸种类	142	315	169	149
不饱和键的含量 (mmol/100g 树脂固体)	71	30	57	62
可水合官能团的含量 (mmol/100g 树脂固体)				
固化剂	5	-	6	6
制造例	季戊四醇四缩水甘油醚	-	酚醛清漆环氧	酚醛清漆环氧
主链	环氧乙酸	-	炔丙醇	炔丙醇
不饱和键来源	316	-	391	391
不饱和键含量 (mmol/100g 树脂固体)				

88.00.08

表 1(续)

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
乳液/漆				
基材树脂/固化剂 (固体重量比)	65/35	-	65/35	65/35
不饱和键摩尔比	92/111	-	110/137	97/137
不饱和键总量 (mmol/100g 漆固体)	203	315	247	234
可水合官能团总量 (mmol/100g 漆固体)	46	30	37	40
电解促进剂	-	N-甲基乙醇胺	醋酸锡	二甲基乙醇胺
评价结果				
电阻升高 (倍)	3.5	5.6	5.2	4.7
四片盒泳透力 G/A(%) (G面/A面)	71.4 (10/14)	90.5 (19/21)	84.2 (16/19)	75.0 (15/20)

98.03.26

比较例 1

向一个装有搅拌器、温度计、氮气入口管和回流冷凝器的烧瓶中加入 1900.0g 由双酚 A 与表氯醇在碱催化剂存在下反应制得的环氧当量为 950 双酚基环氧树脂 (Epikote 1004, Yuka Shell Epoxy 制)。将该物料溶解在 993g 乙二醇单丁醚中。随后将体系温度保持在 90℃ 的同时滴加 210g 乙二醇胺。滴加完成后, 将温度升至 110℃, 并使反应进行 1.5 小时, 生成树脂固体含量为 68% 的树脂溶液。

随后, 将用乙二醇单-2-乙基己醚嵌段的二苯基甲烷二异氰酸酯制得的固化剂与上述树脂溶液以固体重量比 (树脂溶液) / (固化剂) 为 75/25 的比例混合在一起, 随后混入 3 重量% 氧化二丁基锡。将 1383g 这种树脂组合物 (固体含量 75%) 加入预先制得的由 21g 乙酸在 672g 去离子水中形成的水溶液中。用高速混合机搅拌 1 小时以后, 再加入 4844g 去离子水以便将固体物质的含量调节至 15 重量%, 生成的水溶液作为电沉积漆。

与实施例 1-4 相同的方法用恒流法监测涂层膜的电阻。未观察到单位体积涂层膜的电阻增加。四片盒泳透力评价结果 G/A 值为 36.8%(14/38)。

比较例 2

向一个装有搅拌器、温度计、氮气入口管和回流冷凝器的烧瓶中加入 1663.5g 环氧当量为 200.4 的甲酚酚醛清漆型环氧树脂 (Epo-Tohto YDCN-701, Tohto Kasei 制)、457.8g 块丙醇和 5.0g 二甲苯胺。将温度升至 125℃ 并使反应进行 4 小时。在确认环氧当量达到 1360 以后, 加入 459.7g 乙二醇单丁醚。将温度冷却至 90℃ 或更低以后, 加入 112.7g N-甲基乙醇胺, 并使反应在 120℃ 进行 1.5 小时, 生成树脂固体含量为 80% 的树脂溶液。

随后, 将 1000.0g 这种树脂溶液加入预先制得的由 25.0g 乳酸在 574.6g 去离子水中形成的水溶液中。随后加入 8.0g 乙酰丙酮镍。用高速混合机搅拌 1 小时以后, 再加入 2400.0g 去离子水以便将固体物质的含量调节至 20 重量%。生成的水溶液作为电沉积漆。

与实施例 1-4 相同的方法用恒流法监测涂层膜的电阻。未观察到单位体积涂层膜的电阻增加。四片盒泳透力评价结果 G/A 值为 40.6%(13/32)。

发明的效果

由前面所述步骤组成的本发明阳离子电沉积涂覆方法产生很高的泳透力。

98-03-26

即使在具有很复杂构造的基材的精细结构中本发明方法也能形成满意的涂层膜，从而能形成基本均匀的涂层膜。可涂覆基材的外部而不会不合要求地增加膜的厚度，从而可降低阳离子电沉积涂覆的成本。

03-26

## 说明书附图

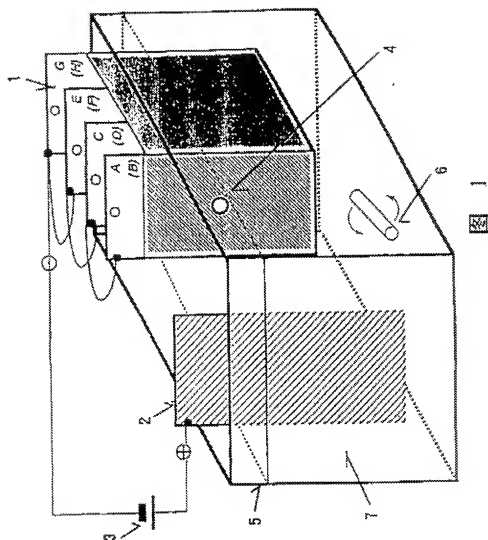


図 1

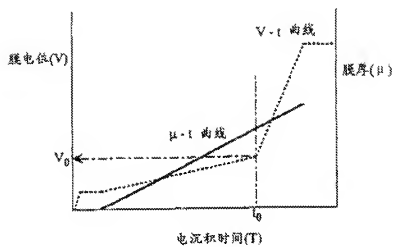


图 2